

文章编号 1000-5013(2002)02-184-04

反应萃取法提纯赖氨酸的工艺

董军芳 林金清 曾颖 周波

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

摘要 测定用二(2-乙基己基)磷酸酯萃取分离赖氨酸的分配系数和萃取率. 考虑氨基酸的初始浓度、二(2-乙基己基)磷酸酯的浓度、pH 值和温度对分配系数和萃取率的影响, 用多元逐步回归法进行回归分析. 结果表明, 氨基酸的初始浓度对萃取分配系数和萃取率没有明显的影响, 萃取分配系数和萃取率随二(2-乙基己基)磷酸酯的浓度的增加而显著增大, 随温度的升高而降低. 这说明, 萃取反应是一个放热反应.

关键词 赖氨酸, 反应萃取, 分配系数, 萃取率, 影响因数

中图分类号 TQ 922⁺. 3 TQ 028. 8

文献标识码 A

赖氨酸是一种碱性氨基酸. 由于食物中赖氨酸含量很低, 在加工过程中易为破坏, 引起赖氨酸缺乏, 故常称为第一限制性氨基酸. 它广泛应用于食品、饲料和医药工业, 在平衡氨基酸组成方面起着十分重要的作用. 目前, 工业上采用发酵法生产赖氨酸, 工艺成熟, 但分离和提纯赖氨酸的下游技术还比较薄弱. 一般情况, 采用溶剂萃取法分离和提纯氨基酸的技术^[1~8]. 文[9]针对反应萃取法提纯赖氨酸的萃取平衡关系进行了研究. 本文研究以二(2-乙基己基)磷酸酯为萃取剂萃取分离赖氨酸的工艺, 着重研究氨基酸的浓度、二(2-乙基己基)磷酸酯的浓度、pH 值, 以及温度等操作因素对萃取分配系数和萃取率的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

赖氨酸(上海化学试剂公司生产, 生化试剂); 二(2-乙基己基)磷酸酯(D23HPA, P204, 上海化学试剂公司生产, 化学纯); 正庚烷(稀释剂, 上海化学试剂公司生产, 分析纯). 其它分析用的试剂均为分析纯.

1.2 分析方法

水相中的赖氨酸浓度用茚三酮显色法^[10](VIS-7220 型可见分光光度计, 北京瑞利分析仪器公司生产, 波长 475 nm)测定, 有机相中赖氨酸的浓度由差减法计算而得.

1.3 实验过程

收稿日期 2002-01-09 作者简介 董军芳(1978-), 女, 助教

基金项目 福建省自然科学基金资助项目

采用自制的平稳萃取器进行实验, 通过盐酸调节 pH 值. 水油两相加入后, 搅拌时间大于 30 min. 然后, 静置 10 min, 分离出水相. 并分析水相中氨基酸的浓度. 水相的 pH 值采用数字 pH 计(型号 PHT-P, 上海大中分析仪器厂生产) 测定. 萃取过程的温度由恒温水浴控制, 温度变化范围为 ± 0.1 .

2 结果与讨论

2.1 实验结果

由试验数据, 可计算得到萃取分配系数和萃取率. 试验所得结果, 如表 1 所示. 表中, $C_{\text{氨基酸}}$ 和 C_{P204} 分别为氨基酸和 P204 浓度, θ 为温度, η 为萃取率, K 为分配系数.

表 1 实验结果

序号	$C_{\text{氨基酸}}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{P204}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	pH 值	$\theta/(^{\circ})$	K	$\eta/(%)$
1	0.4	0.300 83	2.33	25	0.130 52	11.545
2	0.4	0.481 32	2.55	25	0.350 58	25.958
3	0.4	0.601 66	2.56	25	0.559 11	35.861
4	0.4	0.722 20	2.56	25	0.901 29	47.404
5	0.8	0.300 83	2.59	25	0.104 78	9.484
6	0.8	0.481 32	2.61	25	0.319 38	24.207
7	0.8	0.601 66	2.61	25	0.527 10	34.516
8	0.8	0.782 20	2.63	25	0.919 72	47.909
9	1.0	0.300 83	2.55	25	0.114 67	10.287
10	1.0	0.361 00	2.60	25	0.156 64	13.543
11	1.0	0.481 32	2.58	25	0.282 46	22.025
12	1.0	0.541 49	2.58	25	0.421 04	29.629
13	1.0	0.601 66	2.62	25	0.500 79	33.368
14	0.2	0.240 66	2.60	35	0.060 09	5.668
15	0.2	0.361 00	2.60	35	0.117 42	10.508
16	0.2	0.481 32	2.61	35	0.185 17	15.624
17	0.2	0.601 66	2.61	35	0.419 25	29.540
18	0.8	0.240 66	2.60	35	0.052 97	5.031
19	0.8	0.361 00	0.60	35	0.096 44	8.796
20	0.8	0.481 32	2.61	35	0.162 29	13.963
21	0.8	0.601 66	2.61	35	0.360 88	26.518
22	1.0	0.240 66	2.59	35	0.056 61	5.358
23	1.0	0.361 00	2.56	35	0.094 93	8.670
24	1.0	0.481 32	2.58	35	0.190 68	16.014
25	1.0	0.601 66	2.56	35	0.386 32	27.867

2.2 多无逐步回归分析

2.2.1 回归方程 赖氨酸反应萃取是一个相当复杂的分离过程, 影响其分离效果的因素很多, 反应机理也尚不清楚. 氨基酸的初始浓度(x_1)、萃取剂的浓度(x_2)、萃余液的 pH 值(x_3)、萃取温度(x_4) 都可能影响它的分离效果. 为此, 本文以分配系数和萃取率为目标函数, 采用多元逐步回归方法, 对影响分配系数和萃取率的各因素进行回归分析. 设定引入变量的显著性检验

标准 $f_1 = 2.93$ (置信度为 95%), 剔除方程中原有的自变量的显著性检验标准 $f_2 = 2.93$. 因此, 得到以分配系数的为目标函数回归方程为

$$y = -1.79864 - 1.22846x_2 + 0.894321x_3 + 2.62835x_2^2 - 0.000274173x_4^2,$$

回归方程的相关系数 $r = 0.993$. 而以萃取率为目标函数的回归方程为

$$y = -0.725283 + 0.343709x_3 + 0.737149x_2^2 - 0.000135365x_4^2,$$

回归方程的相关系数 $r = 0.990$.

2.2.2 影响因素分析 (1) 氨基酸的初始

浓度的影响. 从回归方程可以看出, 氨基酸的初始浓度对分配系数和萃取率, 都没有明显的

影响. (2) 萃取剂的浓度的影响. 萃取剂浓度对分配系数和萃取率的影响, 如图 1 所示. 随着萃取剂的浓度的增加, 图

氨酸萃取的分配系数也显著增加. 从反应平衡方程式也可以得出^[9], 增加萃取剂的浓度

反应平衡应向右移, 即萃取率和分配系数增大. (3) pH 值的影响. pH 值对分配系数

和萃取率的影响, 如图 2 所示. 在实验范围内, 随着 pH 值的增加, 赖氨酸萃取的分配系数

也直线增加. 但 pH 值对赖氨酸的电离平衡影响很大, 从而必将影响萃取平衡. 因此, pH 值对

萃取的影响有待深入研究. (4) 萃取温度的影响. 温度对萃取分配系数和萃取率的影响, 如图 3

所示. 由图 3 可见, 温度在 0~10 范围内, 赖氨酸萃取的分配系数和萃取率无明显变化. 但

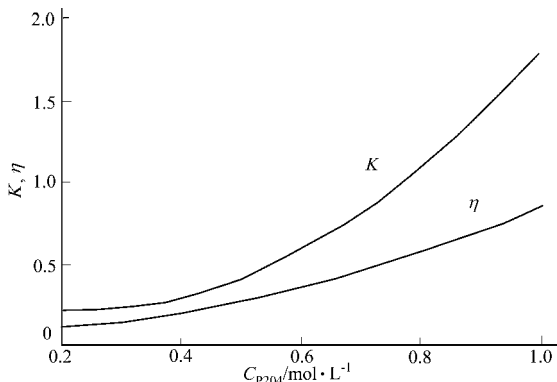


图 1 萃取剂浓度对分配系数和萃取率的影响

数也直线增加. 但 pH 值对赖氨酸的电离平衡影响很大, 从而必将影响萃取平衡. 因此, pH 值对

萃取的影响有待深入研究. (4) 萃取温度的影响. 温度对萃取分配系数和萃取率的影响, 如图 3

所示. 由图 3 可见, 温度在 0~10 范围内, 赖氨酸萃取的分配系数和萃取率无明显变化. 但

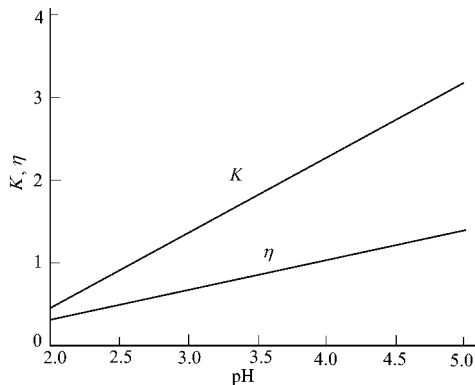


图 2 pH 值对分配系数和萃取率的影响

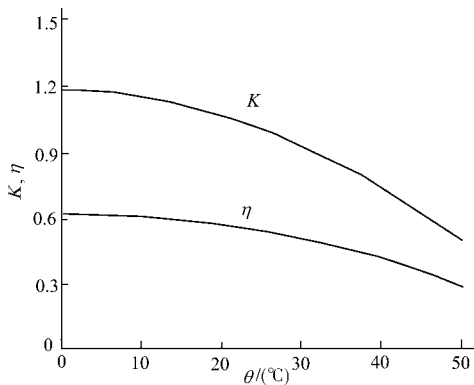


图 3 温度对分配系数和萃取率的影响

是当温度大于 10 时, 随着温度的增加, 分配系数明显下降. 这说明萃取反应是一个放热反应, 因而萃取过程在室温下进行较为合适.

3 结束语

(1) 氨基酸浓度对分配系数和萃取率没有影响. 因此, 本分离方法可以在较宽的氨基酸浓度范围内操作, 而不影响分离效果. (2) 萃取剂 P204 的浓度对分配系数有很大的影响. P204 浓度越高, 分离系数越大, 但 P204 浓度太高, 会对分相不利. 因此, 要选取适当高的 P204 浓

度。(3) 在目前研究的 pH 值范围内, pH 值增大, 分配系数也增大。但 pH 值对氨基酸的电离影响很大。因此, pH 值对分配系数的影响, 有待进一步深入研究。(4) 温度升高, 分配系数下降, 说明萃取反应是一个放热反应。当温度低于 10 时, 分配系数变化不大。因此, 操作温度不必太低。(5) 当萃取剂 P204 浓度为 $0.7822 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 2.61, 温度为 25 时, 分配系数可达 1.0115, 萃取率可达 53.8%。

参 考 文 献

- 1 曹汉瑾, 王德宝, 刘沛妍等. 二(2-乙基己基)磷酸对氨基酸的萃取平衡[J]. 高等学校化学学报, 1996, 17(3): 386~388
- 2 Tulasi G L, Kumar S. Amino-acid extraction using DZEHPA — New description of equilibrium behavior [J]. AIChEJ, 1999, 45(12): 2534~2540
- 3 刘阳生, 戴猷元, 汪家鼎. 萃取法分离氨基酸研究进展[J]. 化工学报, 1999, 50(3): 289~295
- 4 刘阳生, 戴猷元. 二(2-乙基己基)磷酸萃取 L-亮氨酸[J]. 化工学报, 2001, 52(3): 216~221
- 5 张关永, 金鑫荣, 刘宏等. 溶剂萃取法提取氨基酸[J]. 华东理工大学学报, 1996, 22(4): 480~485
- 6 李燕, 张关永. 用十二烷基苯磺酸钠萃取酪氨酸[J]. 华东理工大学学报, 1998, 24(5): 594~598
- 7 谭世语, 薛荣书, 周志明等. 溶剂萃取法提取亮氨酸和异亮氨酸[J]. 现代化工, 1998, (12): 23~26
- 8 Hano T, Ohtake T, Matsumoto M, et al. Extraction equilibrium of amino acid with quaternary ammonium salt[J]. J. Chem. Eng. of Japan, 1991, 24(1): 20~24
- 9 曾颖, 林金清, 董军芳等. 反应萃取法提纯赖氨酸的萃取平衡[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2002, 23(1): 87~90
- 10 蔡武城, 袁厚积. 生物物质常用化学分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 52~54

Tehnology of Reactive Extraction for Purifying *l*-Lysine

Dong Junfang Lin Jinqing Zeng Ying Zhuo Bo

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract In extracting and stripping *l*-lysine by di(2-ethyl hexyl) phosphate, partition coefficient and extraction yield are determined experimentally. The effects of initial concentration of di(2-ethyl hexyl) phosphate, pH value, and temperature on partition coefficient and extraction yield are inspected; and they are also analyzed by the method of multivariate stepwise regression. As indicated by the results, initial concentration of amino acid shows no obvious effect on both partition coefficient and extraction yield; both of them notably increase with the increase of the concentration of di(2-ethyl hexyl) phosphate, while both of them decrease with the rise of temperature. This accounts for that the extractive reaction is an exothermic reaction.

Keywords *l*-lysine, reactive extraction, partition coefficient, extraction yield, influencing factor